

Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe. ^{*)}

II. Über die Ni und K bzw. NH_4 Hexammindoppelsalze.

von Dr. E. A. Kocsis.

(Eingegangen im Juni 1928.)

Beim Studium der Bildungsverhältnisse der einfachen Nickelamminkomplexe erscheint auch die Untersuchung der K und NH_4 enthaltenden Ni-Hexammin-Doppelverbindungen als notwendig. Die wasserfreien und wasserhaltigen einfachen Salze sind wohlbekannt, die K und NH_4 haltigen Doppelsalze sind dagegen, soweit es festgesetzt wurde, fast unbekannt. Mit den K und NH_4 Doppelsalzen mit gleichen und verschiedenen Anionen beschäftigten sich J. Ungvári¹⁾ und G. Poma.²⁾ Indem die Resultate der genannten Forscher lückenhaft sind, trachtete ich bei diesen Untersuchungen die Bildungsverhältnisse der K bzw. NH_4 und Ni-Doppelsalzen möglichst vollständig aufzuklären.

Die Herstellung der Verbindungen.

Aus der konz. Lösung der Komponenten habe ich die Verbindungen in jedem Falle so hergestellt, dass in die Lösung NH_3 -Gas so lange zugeführt wurde bis die Kristalle sich vollständig ausgeschieden haben. Die Verbindungen wurden nachher zwischen unglazierten Tonplatten behutsam so weit getrocknet, dass ein wenig absorbiertes Ammoniak noch zurückbleiben soll. Das vollständige Verjagen des Ammoniaks führt

^{*)} Vorgetragen an der am 25 April 1928 abgehalt. Sitzung der Math. und Naturwissenschaftl. Section im Verein „Freunde der Königl. Ung. Universität in Szeged“.

¹⁾ Bölcsészeti doktori ért. 1927. Szeged.

²⁾ Gazz. chim. ital. 40. II. 519—25. 10/1; C. 1911. I. 789.

nämlich zum teilweisen Zerfall der Verbindungen. So schwanken die Analysendaten etwas stärker als sonst. Die erwähnten Verbindungen sind in geschlossenem Raume gut haltbar.

Die Beschreibung der Verbindungen.

1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$ bildet gut ausgebildete lilafärbige Oktaeder und verliert an der Luft langsam Ammoniak.

2. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$ kristallisiert in gut entwickelten blaulichlilafärbigen Oktaedern und verliert an der Luft langsam Ammoniak.

3. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{J}_2 \cdot \text{KJ}$ bildet schlecht entwickelte blaulichlilafärbige Oktaeder. Verliert an der Luft langsam Ammoniak.

4. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3$ kristallisiert in schlecht ausgebildeten dunkel blaulichlilafärbigen Oktaedern. Verliert an der Luft Ammoniak.

5. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ hat J. Ungvári³⁾ aus der konz. wässerigen äquivalenten Lösung der Komponenten sowohl durch Zuführung des NH_3 -Gases, wie auch durch Auskristallisierung hergestellt. Die Verbindung bildet lilafärbige schlecht ausgebildete Oktaeder, die an der Luft Ammoniak verlieren.

Ergebnisse der Analysen: (Tabelle 1.)

1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ bildet lilafärbige Oktaeder. Verliert an der Luft langsam Ammoniak.

2. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ hat J. Ungvári⁴⁾ aus der konz. wässerigen äquivalenten Lösung der Komponenten mit NH_3 -Gas dargestellt. Die Verbindung kristallisiert mit blaulichlilafärbigen Oktaedern. Verliert an der Luft langsam Ammoniak.

3. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{J}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J}$ gibt helle blaulichlila schlecht ausgebildete Oktaeder und gibt an der Luft langsam Ammoniak ab.

4. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ bildet helle blaulichlilafärbige schlecht ausgebildete Oktaeder. Verliert an der Luft Ammoniak.

5. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hat J. Ungvári⁵⁾ aus der konz. wässerigen äquivalenten Lösung der Komponenten mit

³⁾ Loc. cit. S. 17.

⁴⁾ Loc. cit. S. 16.

⁵⁾ Loc. cit. S. 15.

HN_3 -Gas erzeugt. Kristallisiert in lilafärbigen Oktaedern und gibt an der Luft langsam Ammoniak ab.

Ergebnisse der Analysen: (Tabelle 2.)

Allgemeine Folgerungen.

Wie die experimentellen Beiträge es beweisen, können die K bzw. NH_4 Ni-Hexammin-Doppelsalze mit gleichen Anionen nur aus konz. Lösungen durch NH_3 -Gas erzeugt werden. Aus einer verdünnteren als 70–80% Lösung konnte ich nicht die Doppelsalze gewinnen, sondern in jedem Falle schied sich die entsprechende $2\text{H}_2\text{O}$ enthaltende Ni-Hexammin Verbindung aus.

Derartige Experimente wurden mit Chloriden ausgeführt mit äquivalenten Lösungen und mit $\frac{1}{2}$ und 2 fachen Überschüsse der K bzw. NH_4 Ionen. Die Konzentrationen habe ich zwischen 10–60% variiert. So erwartete ich, dass ich bei veränderlich relativen Konzentrationen der Komponenten verschiedenen zusammengesetzte Verbindungen erhalten werde. Dies ist aber nicht der Fall gewesen, indem sich in jedem Falle eine $2\text{H}_2\text{O}$ enthaltende Ni-Hexammin Verbindung gebildet hatte. Es kann angenommen werden, dass bei den angewandten Konzentrationen die K bzw. NH_4 Ni-Hexammin-Doppelsalze sich deshalb nicht gebildet haben, weil ihre Löslichkeit grösser ist, als die der Ni-Hexammin Dihydraten.

Die Ausscheidung der Verbindungen trat früher oder später nach dem Auflösen der anfangs gebildeten basischen Salze ein, bei den Jodiden, Bromiden aber gleichzeitig mit dem Auflösen der basischen Salze. Die schnelle Ausscheidung ist zur Kristallbildung nachteilig.

Die erwähnten Verbindungen kristallisieren ebenso, wie dieselben Anionen enthaltenden wasserhaltigen Ni-Hexamminkomplexe, in Oktaedern. Die Einführung der K und NH_4 Ionen in die Verbindung beeinflusst demnach die Formen der Kristalle ebenso nicht, wie die Wassermoleküle bei den Hydraten der einfachen Ni-Hexamminkomplexe.

In den Verbindungen vorkommende K und NH_4 Molekeln müssen ausserhalb des $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$ Komplexes Platz finden, indem das Ni-atom mit den NH_3 Molekeln coordinative gesättigt ist.

Die Farbe der entstehenden Verbindungen ist immer blaulichlila und die einzelnen Verbindungen unterscheiden sich von einander nur in Nuanzen. Beim Auflösen in Wasser zerfallen die Verbindungen auf ihre Komponenten. In verdünnten Säuren lösen sie sich auf. Die Jodide lösen sich in Wasser, wie auch in verdünnten Säuren viel schwerer auf.

Die erwehnten Doppelsalze verlieren an der Luft, qualitativ geprüft, viel langsamer Ammoniak und deshalb ändern sie ihre Farbe auch langsamer, als die entsprechenden Anionen enthaltenden wasserhaltigen Ni-Hexamminkomplexe. Was ihre Beständigkeit betrifft, unterscheiden sie sich nur wenig von einander. Die Sulfate sind die unbeständigsten.

Die weiteren Untersuchungen sind im Gange.

Bei den Versuchen habe ich teils die Instrumente benutzt, die der Ung. Staatsfond zur Förderung der Naturwissenschaften dem Institute zur Verfügung gestellt hatte.

Auch an dieser Stelle bin ich Herrn Prof. Dr. Á. v. Kiss dankbar, dass er mir die Mittel seines Institutes zur Verfügung stellte.

Szeged (Ungarn), April, 1928.